

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-75705

(P2005-75705A)

(43) 公開日 平成17年3月24日(2005.3.24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C03C</b> 3/089	C03C 3/089	2H091
<b>C03C</b> 3/091	C03C 3/091	4G062
<b>C03C</b> 3/093	C03C 3/093	
<b>C03C</b> 4/12	C03C 4/12	
<b>G02F</b> 1/13357	G02F 1/13357	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)		

(21) 出願番号 特願2003-311198 (P2003-311198)  
 (22) 出願日 平成15年9月3日(2003.9.3)

(71) 出願人 000232243  
 日本電気硝子株式会社  
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号  
 (72) 発明者 日方 元  
 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電  
 気硝子株式会社内  
 (72) 発明者 二上 勉  
 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電  
 気硝子株式会社内  
 Fターム(参考) 2H091 FA23Z FA41Z FA42Z FC15 FC23  
 FC29 LA30

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光ランプ用外套管及び蛍光ランプ

(57) 【要約】

【課題】 313nm以下の紫外線の遮蔽が可能な蛍光ランプ用外套管とこれを用いた蛍光ランプを提供する。

【解決手段】 ZnSコロイド粒子を析出したホウケイ酸ガラスからなる。ホウケイ酸ガラスは、質量百分率で、SiO<sub>2</sub> 55～76%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6～25%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～10%、Li<sub>2</sub>O 0～10%、Na<sub>2</sub>O 0～10%、K<sub>2</sub>O 0～15%、Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 3～20%、MgO 0～8%、CaO 0～8%、SrO 0～15%、BaO 0～15%、ZnO 0～15%、ZrO<sub>2</sub> 0～9%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.003～0.05%、TiO<sub>2</sub> 0～10%、Cl<sub>2</sub> 0～0.5%、SO<sub>3</sub> 0.005～1%含有することを特徴とする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

コロイド粒子を析出したホウケイ酸ガラスからなることを特徴とする蛍光ランプ用外套管。

## 【請求項2】

コロイド粒子がZnSコロイドであることを特徴とする請求項1の蛍光ランプ用外套管。

## 【請求項3】

ホウケイ酸ガラスが、質量百分率で、

SiO<sub>2</sub> 55～76%、

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6～25%、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～10%、

Li<sub>2</sub>O 0～10%、

Na<sub>2</sub>O 0～10%、

K<sub>2</sub>O 0～15%、

Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 3～20%、

MgO 0～8%、

CaO 0～8%、

SrO 0～15%、

BaO 0～15%、

ZnO 0～15%、

ZrO<sub>2</sub> 0～9%、

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.003～0.05%、

TiO<sub>2</sub> 0～10%、

Cl<sub>2</sub> 0～0.5%、

SO<sub>3</sub> 0.005～1%

含有することを特徴とする請求項1の蛍光ランプ用外套管。

## 【請求項4】

Fe<sup>3+</sup>/全Fe量が0.4以下であることを特徴とする請求項3の蛍光ランプ用外套管。

## 【請求項5】

直径8mm以下、肉厚0.6mm以下の細管であることを特徴とする請求項1～4の何れかの蛍光ランプ用外套管。

## 【請求項6】

請求項1～5の何れかの外套管を用いて作製されてなることを特徴とする蛍光ランプ。

## 【請求項7】

外套管と同材質の封着ビーズで電極が封着されてなることを特徴とする請求項6の蛍光ランプ。

## 【請求項8】

電極が、コパール、モリブデン又はタングステンからなることを特徴とする請求項7の蛍光ランプ。

## 【請求項9】

液晶表示素子の照明装置の光源として用いられることを特徴とする請求項6～8の何れかの蛍光ランプ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、蛍光ランプ用外套管に関し、特に液晶表示素子のバックライト光源として使用される細径の蛍光ランプ用外套管に関するものである。

## 【背景技術】

10

20

30

40

50

## 【0002】

液晶表示素子は、自己発光しないためバックライト等の照明装置が必要である。その照明装置としては、蛍光ランプを液晶パネルの直下に置き、反射板でパネル側に光をだし、これを拡散板で均質な光とする直下型照明装置と、蛍光ランプを液晶パネルの後ろ側方に設置して、反射板からの光を導光板に導き、拡散板を通して液晶パネル側に光をだすエッジ型照明装置がある。直下型液晶表示装置はTVなどの大型液晶表示パネルに好適であり、エッジ型液晶表示装置は薄型化が可能であるためパーソナルコンピュータ（PC）に広く使用されている。

## 【0003】

光源として使用される蛍光ランプには、冷陰極蛍光ランプが使用される（例えば特許文献1）。冷陰極蛍光ランプは、コバルト、タングステン、モリブデン等の電極と、電極を封着するための封着ビーズと、蛍光体が内面に塗布されたホウケイ酸ガラス製の外套管を用いて作製される。

## 【0004】

冷陰極ランプの発光原理は、一般の熱陰極ランプと同様で、電極間の放電によって封入された水銀ガス等が励起し、励起したガスから放射される紫外線によって外套管の内壁面に塗られた蛍光体が可視光線を発光するというものである。

【特許文献1】特開平6-111784号公報

【特許文献2】特開2002-60245号公報

【特許文献3】特開2002-68775号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

冷陰極ランプと一般照明用の熱陰極ランプとの大きな違いは、ガラス外套管が細径薄肉であり、構造的に機械的強度が弱くなることにあり、そのため外套管はより高強度であることが必要となる。また熱陰極ランプとは異なり、切れることはないが、時間の経過とともに明るさが低下する。このため冷陰極ランプの寿命は当初の光束の半分になった時間で表される。光束劣化原因は、光源の蛍光ランプのみならず、その光を効率良く反射する樹脂製の反射板や、その光を拡散する拡散板の劣化によっても引き起こされる。これら樹脂材料の劣化は、ランプ内部で発生する紫外線が管外に漏れることが原因である。

## 【0006】

そこでこの種のランプ外套管には、機械的強度の高いホウケイ酸ガラスが使用されている。また管外への紫外線の漏洩を防止するため、紫外線遮蔽性のあるガラスで外套管を構成することが検討されている。例えば特許文献2には $WO_3$ や $Nb_2O_5$ を用いて、また特許文献3には $TiO_2$ を用いて紫外線遮蔽性を付与した蛍光ランプ用ガラス外套管が開示されている。

## 【0007】

しかしながら、上記した従来の外套管は、蛍光ランプ内部で発生する254nmまでの強い紫外線の遮蔽能力はあるが、313nmの弱い紫外線については吸収能力が無い。このため、寿命の比較的短いPC用途ではさほど問題にされることはないが、TV用途のような長時間の使用を前提とした場合には、樹脂材料の劣化によるランプ性能の低下が無視できなくなっている。

## 【0008】

本発明の目的は、313nm以下の紫外線の遮蔽が可能な蛍光ランプ用外套管とこれを用いた蛍光ランプを提供することである。

【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明の蛍光ランプ用外套管は、コロイド粒子を析出したホウケイ酸ガラスからなることを特徴とする。

## 【0010】

また本発明の蛍光ランプ用外套管は、コロイド粒子がZnSコロイドであることを特徴とする。

【0011】

また本発明の蛍光ランプ用外套管は、ホウケイ酸ガラスが、質量百分率で、

SiO<sub>2</sub> 55～76%、  
 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6～25%、  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～10%、  
 Li<sub>2</sub>O 0～10%、  
 Na<sub>2</sub>O 0～10%、  
 K<sub>2</sub>O 0～15%、  
 Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 3～20%、  
 MgO 0～8%、  
 CaO 0～8%、  
 SrO 0～15%、  
 BaO 0～15%、  
 ZnO 0～15%、  
 ZrO<sub>2</sub> 0～9%、  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.003～0.05%、  
 TiO<sub>2</sub> 0～10%、  
 Cl<sub>2</sub> 0～0.5%、  
 SO<sub>3</sub> 0.005～1%

10

含有することを特徴とする。

【0012】

また本発明の蛍光ランプ用外套管は、Fe<sup>3+</sup> / 全Fe量が0.4以下であることを特徴とする。

【0013】

また本発明の蛍光ランプ用外套管は、直径8mm以下、肉厚0.6mm以下の細管であることを特徴とする。

【0014】

本発明の蛍光ランプは、上記の外套管を用いて作製されてなることを特徴とする。

30

【0015】

また本発明の蛍光ランプは、外套管と同材質の封着ビーズで電極が封着されてなることを特徴とする。

【0016】

また本発明の蛍光ランプは、電極が、コパール、モリブデン又はタングステンからなることを特徴とする。

【0017】

また本発明の蛍光ランプは、液晶表示素子の照明装置の光源として用いられることを特徴とする。

【発明の効果】

40

【0018】

本発明の蛍光ランプ用外套管は、313nmにおける紫外線遮蔽性を有している。また十分な耐紫外線ソラリゼーション性を付与することにより、高い透明度を長期にわたって維持することが可能である。それゆえ蛍光ランプの外套管、特にTV用途などの長期間の使用を前提とした液晶表示素子の照明装置の光源に用いられる細径蛍光ランプの外套管として好適である。

【0019】

また上記ガラスからなる外套管を用いれば、輝度が高く、しかも輝度劣化が殆どない蛍光ランプを作製することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

## 【0020】

本発明の蛍光ランプ用外套管は、機械的強度が高いホウケイ酸ガラスで作製される。さらにガラス中にはコロイド粒子が析出しており、その存在によって313nm以下の紫外線を遮蔽することができる。

## 【0021】

コロイド粒子の含有量は、0.01～0.4体積%程度が望ましいと考えられる。なお管厚が薄い場合（例えば0.3mm以下）、313nmにおける十分な紫外線遮蔽効果（透過率がおよそ3%以下）を得るには0.1体積%以上含有させることが望ましいようである。一方、コロイド量が0.4体積%以下であれば安定してガラス中に導入可能である。コロイド粒子の大きさは1～400nmであることが好ましい。なおコロイド粒子の含有量や大きさは透過型電子顕微鏡にて確認できる。

## 【0022】

コロイド粒子の種類は限定されるものではないが、ZnSコロイドを選択することが好ましい。その理由は、可視波長（380nm～）に近い部分で光吸収するためである。またZnSコロイドに代えてハロゲン化銅コロイドを析出させてもよい。ただしこの場合、Cuが可視域に吸収のある着色成分であり、ガラス溶融雰囲気調整に高度な設備が必要になるほか、透明性の要求の強い液晶バックライト光源用途では、大量生産において着色のコントロールが困難である。従って、着色防止の観点からZnSコロイドを選択する方が有利である。なお種々のコロイドのうち、FeSコロイドは着色の原因となるため、これが析出しないようにすることが望ましく、それゆえFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量に注意する必要がある。

## 【0023】

コロイド粒子の量や大きさの調整は、例えばZnSコロイドの場合、ZnとSの含有量、溶融雰囲気、熱処理条件等をコントロールすることによって行う。なおZn成分及びS成分をガラス中に導入する際に、ZnS原料を用いれば含有量の調整が容易である。

## 【0024】

バックライト等の照明装置の光源として用いられる蛍光ランプの外套管には、313nm以下の紫外線遮蔽性の他にも以下のような特性を満たすことが望まれる。

## 【0025】

（1）耐紫外線ソラリゼーション性に優れていること。

バックライト用蛍光ランプの外套管は、励起された水銀ガス等から放出される紫外線によってガラスが変色（いわゆる、紫外線ソラリゼーション）すると、輝度の低下や発光色のずれが起こり、液晶表示素子の品質劣化につながる。

## 【0026】

（2）透明なガラスであること。

TV用途ではランプより出た光が、ランプ同士で反射して光路長が長くなるため、僅かでもガラスに着色があると、その色が強調されて、液晶表示装置が暗くなる問題がある。

## 【0027】

（3）寸法精度がよいこと。

寸法精度が悪いと、蛍光体の均一な塗布ができず、輝度ムラが発生する。また蛍光ランプ、導光板、反射板で構成される光学系において、設計寸法通りにアッセンブリすることができず、バックライトユニットやフロントライトユニット自体の輝度低下や輝度ムラの原因となる。

## 【0028】

（4）泡が極めて少ないこと。

管ガラスに泡があると、これが引き延ばされて長細い泡となる。管の内面側にこのような泡があり、かつ泡の一部が管内面に開口している場合、管の切断面がこのような細長い泡の上に来ると、管の切断面と管内面を連通する孔となり易い。管ガラスの加工時にもこの孔はふさがらないため、蛍光ランプ管内へこの孔を通じて外気がスローリークし、管内で電子が飛ばなくなると蛍光ランプが光を出さなくなる現象が発生する。近年細管化によ

ってガラス肉厚が薄くなり、泡があると管内面に泡が開く可能性が増大している。このため細管では、従来ガラス以上の泡品位が要求される。

#### 【0029】

(5) 熱膨張係数が電極材料と適合すること。

通常、電極（導入金属）を封着する封着ビーズは外套管と同材質のガラスで作製される。従って外套管は、電極材料であるコパール（熱膨張係数  $58 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）、モリブデン（熱膨張係  $52 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）、タングステン（熱膨張係数  $45 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）等と適合する熱膨張係数を有する必要がある。

#### 【0030】

(6) 蛍光ランプの使用中にガス放出が起こりにくいこと。

使用中に外套管よりガス放出があると、Hgの紫外線発光が阻害されるため、ランプの発光効率が悪化する。

#### 【0031】

上記種々の要求特性を満足する外套管を作製可能なガラスとして、質量百分率で  $\text{SiO}_2$  55～76%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  6～25%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～10%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0～10%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～10%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～15%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  3～20%、 $\text{MgO}$  0～8%、 $\text{CaO}$  0～8%、 $\text{SrO}$  0～15%、 $\text{BaO}$  0～15%、 $\text{ZnO}$  0～15%、 $\text{ZrO}_2$  0～9%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.003～0.05%、 $\text{TiO}_2$  0～10%、 $\text{Cl}_2$  0～0.5%、 $\text{SO}_3$  0.005～1%含有するガラスが挙げられる。

#### 【0032】

各成分の含有量を上記のように限定した理由は以下の通りである。

#### 【0033】

$\text{SiO}_2$  は、ガラスの骨格を構成するために必要な主成分であり、その含有量は55～76%、好ましくは60～73%である。さらに好ましくは60～67%である。 $\text{SiO}_2$  が76%以下であればシリカ原料の溶融に長時間を要せず、73%以下であればガラス中に $\text{SiO}_2$ の結晶が発生し難く、部分的に粘性の均質性が失われることにより生じる寸法精度悪化を防止することができる。なおガラス中のコロイドを安定化させる目的で $\text{B}_2\text{O}_3$ を低くしたい場合には、ガラス粘性をやわらかくするために67%以下にすることが望まれる。一方、 $\text{SiO}_2$ が55%以上であれば十分な化学的耐久性が得られ、通常の実環境での保管に支障をきたすことがない。また60%以上であると、ガラス表面に薄膜状の水酸化物が発生する現象、いわゆるヤケによる透過率の低下が生じ難くなるため、蛍光ランプの輝度を維持する上で有利である。

#### 【0034】

$\text{B}_2\text{O}_3$  は、溶融性の向上、熱膨張係数の低下、粘度の調整、及び化学的耐久性の向上に効果があるが、一方でガラスを分相させやすくし、ガラスを不透明にする。その含有量は6～25%、好ましくは6～16%、さらに好ましくは10～15%である。 $\text{B}_2\text{O}_3$ が25%以下であるとガラス融液からの蒸発が少なく均質なガラスが得られる。また16%以下であるとランプ製造工程中の熱加工時にもガラス成分の蒸発がより少なく加工が容易になり、15%よりも少なければ $\text{ZnS}$ コロイドを多く発生させた場合でも分相が起こらず好ましい。一方、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が6%以上であれば、電極として使用されるモリブデン、コパール又はタングステンに適応した熱膨張係数に調整することが可能であり、さらに工業生産における加工が容易になり、10%より多いと粘度が十分に低くなって寸法精度のよい管ガラスが得やすくなる。

#### 【0035】

$\text{Al}_2\text{O}_3$  は、ガラスの失透性を著しく改善する成分であり、その含有量は0～10%、好ましくは1～5%である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10%以下であれば工業生産における溶融、加工が容易になり、6%以下であれば粘度が十分に低くなって寸法精度のよい管ガラスが得やすくなる。均質なガラスの製造や安定した成形を行うためには1%以上含有することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0036】

アルカリ金属酸化物である  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、及び  $\text{K}_2\text{O}$  はガラスの溶融を容易にし、熱膨張係数や粘度を調節するとともに、ホウケイ酸ガラスに硫化物コロイドを安定して出現させる成分である。またガラス中の泡を少なくする効果もある。アルカリ金属酸化物の含有量は含量で3～20%、好ましくは4～16%である。これらの成分の含量が20%以下であれば熱膨張係数が高くなり過ぎず、封着電極のそれと適合させやすくなる。16%よりも少ないと化学的耐久性の低下によるヤケ等の発生が起こりにくくなる。一方、3%以上であればガラス化が可能になる。また熱膨張係数が小さくなり過ぎず、タングステンのそれと適合させやすくなる。4%以上であればガラス化がより容易になり、泡や結晶のない均質なガラスが得られやすい。なお、電気抵抗を上げるために、アルカリ金属酸化物は2種類以上、できれば3種類使用することが望まれる。

## 【0037】

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、及び  $\text{K}_2\text{O}$  の各々の含有量は、それぞれ  $\text{Li}_2\text{O}$  0～10%（特に0～4%、さらには0.01～2%）、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～10%（特に0～4%、さらには0.01～2%）、 $\text{K}_2\text{O}$  0～15%（特に3～13%、さらには3～9%）であることが好ましい。

## 【0038】

$\text{Li}_2\text{O}$  の含有量が10%以下であれば、工業生産において成形可能となり、4%以内であれば分相が発生しにくくなる。0.01%以上含有させると、コロイドを安定化させる効果が得られる。

## 【0039】

$\text{Na}_2\text{O}$  が10%以下であれば、耐候性が悪化することなく、また管引き成形が可能となり、4%以下であれば熱膨張係数をタングステン等の電極材料に適合させやすくなる。なお蛍光ランプ中の  $\text{Hg}$  との反応を考えれば2%以下が望まれる。0.01%以上含有させると、コロイドを安定化させる効果が得られる。

## 【0040】

$\text{K}_2\text{O}$  が15%以下であれば、熱膨張係数をタングステン等の電極材料に適合させやすく、13%以下であればガラスの電気抵抗が低くならず、また9%以下であれば十分な耐候性を確保できるため好ましい。コロイドを安定させるためにはアルカリ金属酸化物の中で  $\text{K}_2\text{O}$  を最も多く含有させることが好ましい。このような理由から3%以上含有させることが望ましい。

## 【0041】

$\text{MgO}$  と  $\text{CaO}$  は耐候性を高める効果があり、その含有量は各々0～8%、好ましくは0～5%である。8%以下であれば結晶がガラス中に析出することがなく、5%以下であればガラスの安定性が高まり好ましい。

## 【0042】

$\text{SrO}$  は、ガラスの粘性を調整し、また結晶の抑制を目的に導入される成分であり、その含有量は0～15%、好ましくは0～5%である。15%以下であれば  $\text{Sr}$  そのものに起因する結晶がガラス中に析出することがなく、5%以下であればガラスの安定性が高まり好ましい。

## 【0043】

$\text{BaO}$  は、ガラスの粘性を調整し、結晶の抑制を目的に導入される成分であり、その含有量は0～15%、好ましくは1～8%である。15%以下であれば  $\text{Ba}$  そのものに起因する結晶がガラス中に析出することがなく、8%以下であればガラスの安定性が高まり、生産設備を選択しなくとも結晶が析出しなくなるため好ましい。なお上記した効果を得るために、本発明では1%以上含有することが好ましい。

## 【0044】

$\text{ZnO}$  は、ガラスの粘性を調整し、結晶の抑制を目的に導入される成分であり、その含有量は0～15%、好ましくは0～5%である。15%以下であれば  $\text{Zn}$  そのものに起因する結晶がガラス中に析出することがなく、5%以下であればガラスの安定性が高まり好

ましい。

【0045】

$ZrO_2$  は、ガラスの耐候性向上を目的に導入される成分であり、その含有量は0～9%、好ましくは0～3%である。9%以下であればZrに起因する結晶がガラス中に析出することがなく、3%以下であればガラスの安定性が高まり好ましい。なお上記した効果を得るために、本発明では0.001%以上含有することが好ましい。

【0046】

Feはガラス原料から混入する不可避成分であるが、紫外線を遮蔽してソラリゼーションを防止する効果がある。一方で、それ自体が着色成分であり、紫外線によるソラリゼーションの原因ともなる。したがって、好適な範囲が存在し、その含有量は、全Feを $Fe_2O_3$ で表して0.003～0.05%、特に0.005～0.02%であることが好ましい。 $Fe_2O_3$ が0.003%以上であれば紫外線遮蔽効果によるソラリゼーション防止効果が現れ、0.05%以下であれば、ガラスを着色させたり、ソラリゼーションの原因となったりするおそれがない。また着色の原因となるFeSコロイドが析出するおそれもない。

【0047】

またFeはガラス中で $Fe^{2+}$ 及び $Fe^{3+}$ の状態が存在しており、これらの存在比率はガラスのレドックスを反映している。ガラスのレドックスが還元状態であるほど $Fe^{3+}$ の割合が小さくなる。本発明では、ガラスのレドックスを表す $Fe^{3+}$ /全Fe量の値が0.4以下、特に0.2以下であることが好ましい。0.4以下であればコロイド粒子が析出し易くなり、313nm以下の紫外線を効果的に遮蔽できる。また $SO_3$ のガラスへの溶解性が高まりリボイル泡が発生し難くなる。

【0048】

$TiO_2$ はソラリゼーション防止に効果のある成分であり、その含有量は0～10%、好ましくは0.001～0.6%である。さらに好ましくは0.01～0.6%である。10%以下であれば結晶を生じることがなく、0.6%以下であればFeを原因とする着色を低減できる。また0.001%以上含有すれば上記効果が現れるが、十分な効果を得るためには0.01%以上含有させた方が良い。

【0049】

$Cl_2$ は清澄剤として有効であり、その量はガラス中の残存量を $Cl_2$ で表して0～0.5%、好ましくは0.001～0.5%、より好ましくは0.01～0.5%である。清澄剤として十分な効果を得るためには残存量が0.001%以上である必要があり、好ましくは0.01%以上である。ただし労働環境維持の観点からは使用量が極力少ない方がよく、残存量で表して0.5%以下であることが必要である。

【0050】

硫黄成分は、コロイドを形成する成分であるとともに、ガラス中のコロイドを安定して存在させる働きがある。またガラス原料の初期溶融性を改善して最終的にガラス中の泡を減少させるのに有効な成分である。一方でガラス製品における泡欠陥（残存泡、リボイル泡）の原因となりやすい。硫黄成分は $SO_3$ として換算して、0.005～1%、好ましくは0.01～0.6%、さらに好ましくは0.02～0.4%である。 $SO_3$ が0.005%以上であれば上記した効果が得られる。またコロイド析出のための必要量以上にSを含有させるとコロイド粒子が安定するため、必要量よりも1割以上過剰に含有することが好ましく、0.01%以上含有することが望まれる。ところで $SO_3$ のガラスへの溶存量は、ガラスのレドックスによって変化し、ガラスが還元側にあるほど溶存量が増える。ガラスのレドックスを $Fe^{3+}$ の割合で表した時に、 $Fe^{3+}$ /全Fe量が0.2以下であれば1%まで、また $Fe^{3+}$ /全Fe量が0.4以下であれば0.6%まで、それぞれ $SO_3$ を含有しても再加熱によるリボイル泡が生じにくくなる。なおガラスをより細管に成形して使用する場合は、極めて高い泡品位が求められるため、例えばガラスのレドックスが還元側にあるとしても、 $SO_3$ の含有量を0.4%以下にするほうが良い。

【0051】

10

20

30

40

50



なお上記以外にも種々の成分を添加することが可能である。

【0052】

例えば  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  はソラリゼーション防止の観点で効果があり、 $\text{TiO}_2$  の代わりに、或いは  $\text{TiO}_2$  と併用することができる。これらの含有量は各々 0～10%、好ましくは各々 0～6% である。10% 以下であればガラスに結晶を生じることがなく、6% 以下であればさらに好ましい。

【0053】

F や Br は、 $\text{Cl}_2$  と同様清澄剤として有効であるが、労働環境維持の観点から使用量が極力少ない方がよく、残存量で表して各々 0.5% 以下であることが望ましい。

【0054】

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  は Fe イオンの着色を補正する場合に有効な成分である。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が 0.00004% 以上、特に 0.0001% 以上含有されていれば上記効果が期待できる。一方、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  自身もガラスを着色するため、多量の添加はガラスの明度を低下させるが、0.1% 以下であれば通常の用途での使用では影響がなく、また明度に厳しい用途向けには 0.001% 以下にすればよい。

【0055】

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  は清澄剤として 1.9% まで添加可能である。

【0056】

ガラス中の水分は、ガラスの粘度や電極材料の酸化膜の生成に影響する因子である。その含有量は下記式で示される赤外線透過率係数 (X) で表される。

【0057】

$$X = (\log(a/b)) / t \quad t = 1 \text{ mm}$$

a : 3840  $\text{cm}^{-1}$  付近の極小点の透過率 (%)

b : 3560  $\text{cm}^{-1}$  付近の極小点の透過率 (%)

【0058】

封着ビーズを外套管ガラスで作製する場合、ガラスの水分量が多いと、電極材料を封着する際の酸化膜の生成が著しくなる。酸化膜の生成は、ガラスとのなじみを良くし強固な封着を行うために必要であるが、酸化膜が厚くなり過ぎると、酸化膜と電極金属との間で剥離が生じるおそれがある。しかしガラスの水分量を表す上記係数 X が 1.2 以下であれば、酸化膜が厚くなり過ぎず、酸化膜と電極金属との間で剥離が生じにくくなる。上記係数 X が 0.8 以下、特に 0.6 以下であれば信頼性のある封着を行うことができる。一方、ガラス中の水分は、ガラスの低温域における粘性変化を緩やかにする効果があり、液晶表示素子の照明装置用蛍光ランプに用いられるような細管状のガラス外套管等の場合には、水分量が多いほど加工面からは有利である。即ち、管肉厚が薄く熱容量が小さい管ガラスは、加熱によってガラスが急激に軟化するので、低温域での粘性変化が小さい方が加工しやすくなるためである。このため係数 X は 0.2 以上、特に 0.3 以上であることが望まれる。また電極材料を中性雰囲気で封着する場合は、電極表面の酸化膜を十分に形成するために、係数 X を 0.3 以上にすることが推奨される。

【0059】

なおガラス中の水分量は、燃焼ガス中の水分や、ガラス原料（特に硼酸と無水硼酸の混合比）で調整する。またこれらで調整しきれない場合には、乾燥空気や水蒸気のパブリングによって調整できる。

【0060】

ガラスの熱膨張係数は、使用する電極材料に合わせて適宜調整することができる。ただし本発明において使用するガラスは、コロイド粒子を析出させる関係上、従来のガラスに比べて還元性が強い。本発明者等の知見によれば、このような外套管ガラス材質で封着ビーズを作製する場合、電極封着時に電極材料に金属酸化膜が生成しにくい傾向があり、信頼性のある封着を行うためには、電極に対し半径方向に 5～100  $\text{kgf/cm}^2$ 、好ましくは 10～60  $\text{kgf/cm}^2$  で圧縮封着できるように、ガラスの熱膨張係数を決定することが望ましいことを見いだした。各電極材料に対するガラスの好適な熱膨張係数を以

10

20

30

40

50

下に示す。

【0061】

電極材料がコパールの場合、キュリー点があるため、好適な熱膨張係数はガラスの歪点  $P_s$  ( $10^{14} \cdot 5 \text{ d} \cdot \text{Pa/s}$  の粘度に相当する温度) に対応して変化する。30～380℃におけるガラスの最適な熱膨張係数  $\alpha_p$  ( $\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ) は、下記の式で求められる。

【0062】

$$\alpha_p = (P_s - 450) / 5 + 50$$

【0063】

上記式で求められる最適熱膨張係数  $\alpha_p$  と実際の膨張係数との較差の許容範囲は  $\pm 5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  である。ガラスの熱膨張係数が  $\alpha_p \pm 5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  であれば、圧縮封着を安定して行うことができる。より正確な圧縮封着を得るためには  $\alpha_p \pm 2.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  であればよい。

【0064】

電極材料がモリブデンの場合、好適なガラスの熱膨張係数は  $46 \sim 59 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、特に  $50 \sim 55 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  (30～380℃) である。

【0065】

電極材料がタングステンの場合、好適なガラスの熱膨張係数は  $37 \sim 45 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、特に  $39 \sim 42 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  (30～380℃) である。

【0066】

次に上記ガラスからなる本発明の蛍光ランプ用外套管の製造方法を述べる。

【0067】

まず所望の組成となるようにガラス原料を調合し、1550～1600℃で熔融後、融液を管状に成形する。成形方法としては、ダウンドロー法、ダンナー法、アップドロー法等の管引き方法を採用すればよい。また液晶表示素子の照明装置用蛍光ランプとして使用される場合、直径8mm以下、肉厚0.6mm以下の細管に成形することが好ましい。続いて管状ガラスを所定の寸法に切断し、必要に応じて後加工する。なお実生産では、通常、管ガラス製造工程でガラスが急冷されるように設備が設計されており、ガラス中にコロイド粒子を生成させることが難しい。このような場合、作製された管ガラスを、さらに450℃以上の温度で熱処理してコロイド粒子を析出させればよい。また設備上の制約がないのであれば、コロイド生成のための熱処理を一連の成形工程中に組み込んでもよい。このようにしてコロイド粒子がガラス中に析出した蛍光ランプ用外套管を得ることができる。

【0068】

得られた外套管は、常法に従って蛍光ランプの作製に供される。電極材料には、ガラスの膨張及び粘度特性に合わせてコパール、モリブデン、タングステン等が適宜選択される。なお電極封着のための封着ビーズを外套管ガラスと同材質で作製すれば、ランプ製造工程上効率がよく好ましい。ただし他の材質にて封着ビーズを作製してもよいことは言うまでもない。

【実施例】

【0069】

以下、実施例に基づき本発明を説明する。

【0070】

10

20

30

40

【表 1】

ガラス組成 (質量%)	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	88.5	65.3	63.4	84.2	66.2	72.5	88.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.8	14.9	12.0	14.0	13.9	14.9	19.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	1.8	2.5	2.2	3.4	4.1	3.5
Li <sub>2</sub> O	1.0	2.0	1.0	2.0	0.8	0.5	1.0
Na <sub>2</sub> O	0.4	0.2	0.4	0.2	0.1	1.0	0.5
K <sub>2</sub> O	8.0	7.0	9.0	7.0	6.2	4.0	7.4
MgO	-	0.3	0.3	-	0.4	0.4	-
CaO	-	0.3	0.6	-	0.6	0.6	-
SiO	2.5	2.0	3.0	1.0	1.1	0.5	-
BaO	2.8	5.1	4.6	8.0	6.1	1.2	-
ZnO	1.0	0.5	2.0	1.0	1.0	0.1	-
ZrO <sub>2</sub>	0.2	0.012	0.3	0.1	0.015	0.011	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.015	0.012	0.02	0.019	0.011	0.009	0.025
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.03	0.2	0.1	0.1	0.1	0.5
Cl <sub>2</sub>	0.011	0.022	0.205	0.135	0.012	0.015	0.1
SO <sub>3</sub>	0.32	0.09	0.51	0.31	0.40	0.18	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2	-	-	-	-	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0002	0.0005	-	-	-	-	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.1	-	-	-	-	-
コロイド粒子	ZnS	ZnS	ZnS	ZnS	ZnS	ZnS	-
Fe <sup>3+</sup> /全Fe量	0.1	0.2	0.1	-	0.1	0.1	0.9
赤外線透過率係数X	0.32	0.22	0.46	-	0.31	0.43	0.95
軟化係数 (×10 <sup>7</sup> /°C)	56.7	61.3	65.5	63.7	58.1	41.2	50.0
変点 (°C)	484	501	514	481	512	506	460
着色	○	○	○	○	○	○	○
耐ソリゼーション性	○	○	○	○	○	○	△
313nm透過性	○	○	○	○	○	○	×
泡数 (個/100g)	○	○	○	○	○	△	○
リポイル性	○	○	○	○	○	○	○
液相粘度	○	○	○	○	○	○	○
電極材料	コパール	コパール	コパール	コパール	コパール	シリコン	コパール
封着ストレス	○	圧縮	○	○	圧縮	圧縮	圧縮
封着泡	○	○	○	○	○	○	○

## 【0071】

表1は、本発明の外套管の実施例（試料No. 1～6）及び比較例（No. 7）を示している。

## 【0072】

各試料は次のようにして調製した。まずガラス原料としては、石粉、硼酸、アルミナ、炭酸リチウム、炭酸ソーダ、炭酸カリウム、硝酸カリウム、食塩、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、ジルコン、酸化チタン、硫黄、五酸化ニオブ、酸化クロム等を用意した。なお原料の種類はこれに限定されるものではなく、ガラスの酸化還元状態や水分含有量等を考慮して適宜選択すればよい。また表に示された組成は換算値であり、表記の酸化物価数に限定されない。

## 【0073】

次に各ガラス原料を所定量調合し、耐火物炉にて1550℃で熔融した後、融液をダンナー装置に供給して管状に成形し、加工した。さらにガラス中にコロイドを発生させるた

めに、580℃で3分間熱処理し、試料を得た。なお熱処理に当たっては、管に反り、曲り、伸び等の変形が生じないように、隣接する2つの精密成形された回転ローラー上で、回転を与えながら行った。なお管の変形を防止しながら加熱する方法は、上記に限られず、例えば円筒ローラー内に管ガラスを挿入し、回転を与えながら熱処理する等の方法を採用することもできる。

#### 【0074】

このようにして作製した試料について、種々の評価を行った。なお各種特性を評価するに当たっては、所定の形状に成形した後、同様のコロイド析出条件で熱処理した評価用試料を用いた。結果を表1に示す。

#### 【0075】

表1から、本発明の実施例である試料No. 1～6は、ZnSコロイド粒子が析出しており、313nm以下の紫外線を遮蔽できることが確認された。また熱膨張係数及び歪点の値から、試料No. 1～5はコパール封着に適し、No. 6はタングステン封着に適していることが分かった。

#### 【0076】

また、本発明の外套管が封着ビーズとしても利用可能かどうかを確認するために、No. 2、5、6の試料を用いて封着テスト（封着ストレス及び封着時の界面泡を評価）を行ったところ、何れも良好な結果が得られた。

#### 【0077】

なお表中の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cl}_2$ の含有量は蛍光X線分析にて、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の含有量はガラスを酸で処理した後にICP-MSにてそれぞれ確認した値である。コロイド粒子の析出の有無は、透過型電子顕微鏡にて確認した。またコロイドの種類はガラス組成から推定した。 $\text{Fe}^{3+}$ /全Fe量の値はASTM C 169-92に準じて求めた。赤外線透過率係数(X)は、赤外分光光度計にて測定した $3840\text{cm}^{-1}$ 付近の極小点の透過率aと、 $3560\text{cm}^{-1}$ 付近の極小点の透過率bを下記式に代入して求めた。なおtは試料厚み(1mm)である。

#### 【0078】

$$X = (\log(a/b)) / t$$

#### 【0079】

線熱膨張係数は、直径約3mm、長さ約50mmの円柱に加工した評価用試料を用い、自記示差熱膨張計で、30～380℃の温度範囲における平均線膨張係数を測定したものである。

#### 【0080】

着色は、次のようにして求めた。まず両面を鏡面研磨した厚さ10mmの評価用板状試料を用意し、明度Y値が90%以上であって、色度座標 $x=0.3190$ 、 $y=0.3278$ (JIS Z 8701に準拠する方法により、C光源 視野2°の条件で透過率測定装置を用いて測定)である限度見本と着色を比較し、見本よりも色が白い場合を「○」とした。

#### 【0081】

耐紫外線ソラリゼーション性は、紫外線照射前後の可視域における透過率差にて評価した。まず、両面を鏡面研磨して厚さ1mmの評価用板状試料を用意した。次に紫外線照射前の試料の透過率が80%を示す光の波長を測定した。さらにその試料に40Wの低圧水銀ランプ(照射距離24mm)で主波長185nmと254nmの紫外線を60分間照射した後、照射前に透過率80%を示した波長における透過率を改めて測定することによって、紫外線照射による透過率の低下を求めた。この時、耐紫外線ソラリゼーション性の劣るガラスほどこの透過率低下が大きくなるが、液晶表示素子の照明装置に用いられる蛍光ランプの外套管ガラスには透過率低下が殆ど生じないことが重要である。このときの低下が誤差も考慮して0.2%以下であるものを「○」、0.2%を越え0.5%以下のものを「△」とした。

#### 【0082】

10

20

30

40

50

313nmの分光透過率は、両面を鏡面研磨した厚さ0.2mmの評価用板状試料を作製し、波長313nmの分光透過率を測定し、1%以下の場合を「○」、1%を超えるものを「×」とした。

#### 【0083】

泡数は、10gのブロック状測定用試料を観察し、40倍の顕微鏡で見える泡（直径50μm程度以上の泡）の数を数え、100g当たりの換算個数が1個以内のものを「○」とした。2～5個までを「△」とした。

#### 【0084】

リポイル性は、約1cm角の評価用試料をガラス棒の先端に加熱溶着し、バーナーにて強熱した後、泡の発生の有無を観察し、泡が発生しなかった場合を「○」とした。

10

#### 【0085】

液相粘度は次のようにして求めた。まず、粒径0.1mm程度に粉碎したガラスをボート状の白金容器に入れ、温度勾配炉に24時間保持した後、取り出した。この試料を顕微鏡で観察して結晶の初相が出る温度（液相温度）を測定し、次いで予め測定しておいた当該ガラスの温度と粘度の関係から、初相の温度に対応する粘度（液相粘度）を求めた。液相粘度対数表示（ $\log \rho$  dPa・S）で5以上あるものを「○」とした。各粘度に相当する温度は、ASTM C336、ASTM C338及び球引き上げ法によって求めた。なお液相粘度の対数値が5以上あれば細管を大量生産する上で有利である。

#### 【0086】

封着ストレスは、内径0.7mm、外径2.2mm、長さ2mmの管状評価用試料に直径0.5mmの電極材を挿入し、窒素雰囲気中でビーズ状になるよう加熱した後、歪計で観察し、半径方向に圧縮封着されているものを「圧縮」と表した。通常軸方向の観察が容易であり、軸方向に引張応力が発生しているものを半径方向に圧縮しているとみなすことができる。

20

#### 【0087】

封着泡はビーズ内の電極表面を10倍の顕微鏡で観察し、連続した泡がない場合を「○」とした。

#### 【0088】

次に、本発明の外套管と封着ビーズの封着性について、試料No. 2、5、6を用いて評価した。表2は本発明の実施例（試料a～d）を示している。

30

#### 【0089】

#### 【表2】

	a	b	c	d
外套管[表1]	2	2	5	6
封着ビーズ材料[表1]	2	7	5	6
電極材料	コパール	コパール	コパール	タングステン
界面泡	○	○	○	○
Heリークテスト	○	○	○	○

#### 【0090】

表2から、本発明の蛍光ランプ用外套管は、封着ビーズとの封着性が良好であることが確認された。

40

#### 【0091】

なお界面泡は、2.4mmの内径の外套管にビーズを挿入して加熱し、外套管とビーズの接着界面を10倍の顕微鏡で観察し、連続した泡がない場合を「○」とした。

#### 【0092】

Heリークテストは、外套管の一方をビーズで封着した後、質量分析器の一種であるHeリークディテクターに他端を接続し、封着部にヘリウムガスを吹きかけることで検出した。ヘリウムガスを吹きかけたときに、測定値が変化しなかった場合を「○」とした。

#### 【産業上の利用可能性】

50

## 【 0 0 9 3 】

本発明の蛍光ランプ用外套管は、封着ビーズ材料としても使用可能である。また冷陰極ランプの外套管以外の蛍光ランプ、例えば外部電極蛍光ランプ（E E F L）の外套管としても使用可能である。

## フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA03 BB05 DA06 DA07 DB01 DB02 DB03 DC03 DC04 DD01  
DE01 DE02 DE03 DE04 DF01 EA01 EA02 EA03 EA10 EB01  
EB02 EB03 EC01 EC02 EC03 EC04 ED01 ED02 ED03 EE01  
EE02 EE03 EF01 EF02 EF03 EF04 EG01 EG02 EG03 EG04  
FA01 FA10 FB01 FB02 FB03 FC01 FC02 FC03 FD01 FE01  
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GB02 GB03 GC01  
GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH12 HH13  
HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ06 JJ07 JJ10 KK01  
KK03 KK05 KK07 KK10 MM24 MM25 NN13 NN21 PP11